



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Veröffentlichung
⑩ DE 101 96 566 T 1

⑤① Int. Cl. 7:
C 08 L 71/12
C 08 L 85/02
C 08 K 5/5399

der internationalen Anmeldung mit der
⑧⑦ Veröffentlichungsnummer: WO 02/20664 in
deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
②① Deutsches Aktenzeichen: 101 96 566.4
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen: PCT/JP01/07610
⑧⑥ PCT-Anmeldetag: 3. 9. 2001
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungstag: 14. 3. 2002
④③ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung
in deutscher Übersetzung: 10. 7. 2003

③⑩ Unionspriorität:
2000-267273 04. 09. 2000 JP
⑦① Anmelder:
Otsuka Chemical Co., Ltd., Osaka, JP; Asahi Kasei
Kabushiki Kaisha, Osaka, JP
⑦④ Vertreter:
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

⑦② Erfinder:
Yoshida, Kazuo, Chiba, JP; Tada, Yuji, Tokushima,
JP

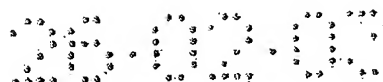
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Polyphenylenether-Harzzusammensetzung

DE 101 96 566 T 1

DE 101 96 566 T 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen



BESCHREIBUNG

DE 101 96 566 T 1

POLYPHENYLENETHER-HARZZUSAMMENSETZUNG

TECHNISCHES GEBIET

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Harzzusammensetzung, die ausgezeichnete Flammhemmung hat und aus Gründen des Umweltschutzes bevorzugt ist.

STAND DER TECHNIK

Zum flammhemmend machen von brennbaren synthetischen Harzen wurden im allgemeinen Flammschutzmethoden angewendet, wie der Zusatz von halogenhaltigen Verbindungen und Antimontrioxid usw. Diese konventionellen Flammschutzmethoden sind jedoch wegen der Gesundheit der Umgebung nicht wünschenswert und in dieser Hinsicht besteht ein Verbesserungsbedarf.

Andererseits wurden zum flammhemmend machen von Polyphenylenetherharzen oder Harzgemischen dieser mit Styrolharzen oder Polycarbonatharzen oder Harzgemischen dieser mit Styrolharzen keine halogenhaltigen Verbindungen, sondern organische Phosphorsäureester, beispielsweise Monophosphorsäureester, wie Triphenylphosphat, Cresyldiphenylphosphat und Tricresylphosphat, Ester kondensierter Phosphorsäuren mit Resorcin oder Bisphenol A, Phenolverbindungen und Phosphorsäure usw., verwendet. Diese Harzzusammensetzungen besitzen jedoch Nachteile, wie eine Verschlechterung der Wärmebeständigkeit und der physikalischen Eigenschaften, Wasserabsorption bei hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit, Rauchbildung während des Spritzgießens und Abscheidung der Flammenschutzmittel in der Form. Unter diesen werden kondensierte Phosphorsäureester, die aus Resorcin, 2,6-Dimethylphenol und Phosphorsäure erhalten werden, als weniger problematisch angesehen.

Außerdem sind als Flammschutzmittel für Polyphenylenetherharze oder Harzgemische dieser mit Styrolharzen in JP-B-

DE 101 96 566 T 1

3-73590, JP-A-9-71708, JP-A-9-183864, JP-A-11-181429 und WO 00/09518 Harzzusammensetzungen offenbart, die Phosphazenenverbindungen, wie Phenoxypyrophosphazenen, als Flammenschutzmittel enthalten. Jedoch obwohl diese Harzzusammensetzungen einen höheren Phosphorgehalt als die vorstehend beschriebenen Harzzusammensetzungen haben, welche organische Phosphorsäureester als Flammenschutzmittel enthalten, sind die zuerst genannten Harzzusammensetzungen im Hinblick auf die Flammhemmung unzureichend und manchmal wird eine Verschlechterung der den Harzen eigenen elektrischen Eigenschaften verursacht und die Bildung von Abscheidungen auf der Form tritt während des Verformens auf, so daß diese nicht als wirksame Flammenschutzmittel betrachtet werden.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Harzzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die keine halogenhaltigen Verbindungen enthält, ausgezeichnete Wärmebeständigkeit, mechanische Eigenschaften und elektrische Eigenschaften besitzt, im wesentlichen nicht zu Problemen, wie der Rauchbildung während des Spritzgießens und dem Abscheiden von Flammenschutzmitteln in der Form führt, aufgrund einer gesunden Umwelt bevorzugt wird und die außerdem hohe flammhemmende Wirkung besitzt.

Als Ergebnisse intensiver Untersuchungen durch die vorliegenden Erfinder, um das vorstehende Ziel zu erreichen, wurde gefunden, daß dieses erreicht werden kann, indem eine Harzzusammensetzung verwendet wird, die eine Harzzusammensetzung umfaßt, welche ein Polyphenylenetherharz oder ein Polyphenylenetherharz und ein Polystyrolharz und eine spezifische Phosphazenenverbindung enthält. Die Erfindung wurde somit fertiggestellt.

Die Erfindung bezieht sich somit auf folgende Ausführungsformen.

[1] Eine Harzzusammensetzung, enthaltend (A) eine Harzzusammensetzung aus einem Polyphenylenetherharz oder

25.02.03
DE 101 96 566 T1

einem Polyphenylenetherharz und einem Polystyrölarz und (B) eine Phosphazenverbindung mit einer Säurezahl von weniger als 0,5.

[2] Eine Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt [1], wobei die Säurezahl der Phosphazenverbindung weniger als 0,3 beträgt.

[3] Eine Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt [1] oder [2], wobei die Phosphazenverbindung eine Phenoxyposphazenverbindung ist.

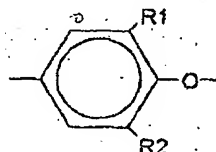
[4] Eine Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt [1] oder [2], wobei die Phosphazenverbindung eine cyclische Struktur hat.

[5] Eine Harzzusammensetzung gemäß dem obigen Punkt [1] oder [2], wobei die Phosphazenverbindung eine Phenoxyposphazenverbindung mit vernetzter Struktur ist.

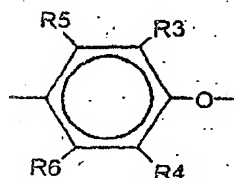
BESTE AUSFÜHRUNGSFORM DER ERFINDUNG

Die Erfindung wird nachstehend ausführlich erläutert.

Als erfindungsgemäß eingesetzte Polyphenylenetherharze werden Homopolymere oder Copolymere verwendet, welche die durch die nachstehenden allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) dargestellten wiederkehrenden Einheiten enthalten:



(I)



(II)

worin R1, R2, R3, R4, R5 und R6 jeweils unabhängig für sich eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Aryl-

28.03.03
DE 101 96 566 T1

gruppe, Halogen oder Wasserstoff darstellen, mit der Maßgabe, daß R5 und R6 nicht gleichzeitig Wasserstoff darstellen.

Repräsentative Beispiele für Homopolymere der Polyphenylenetherharze sind Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2-ethyl-6-n-propyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2,6-di-n-propyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2-methyl-6-n-butyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2-ethyl-6-isopropyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2-methyl-6-chloretethyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2-methyl-6-hydroxyethyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2-methyl-6-chloretethyl-1,4-phenylen)-ether, usw.

Unter diesen Homopolymeren wird Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyl)-ether bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Polyphenylenether, die als Teilstruktur eine 2-(Dialkylaminomethyl)-6-methylphenylenether-Einheit, eine 2-(N-Alkyl-N-phenylaminomethyl)-6-methylphenylenether-Einheit oder dergleichen enthalten, die in JP-A-63-301222 beschrieben sind.

Die Polyphenylenether-Copolymeren sind so zu verstehen, daß sie Copolymere darstellen, die eine Phenylenether-Struktureinheit als Hauptmonomereinheit enthalten. Zu Beispielen für diese gehören ein Copolymeres aus 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol, ein Copolymeres aus 2,6-Dimethylphenol und o-Cresol, ein Copolymeres aus 2,6-Dimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol und o-Cresol usw.

Erfindungsgemäß kann ein Teil der oder können alle Polyphenylenetherharze modifizierte Polyphenylenetherharze sein, die mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Derivat davon modifiziert sind. Diese modifizierten Polyphenylenetherharze sind in JP-A-2-276823, JP-A-63-108059 und JP-A-59-59724 beschrieben. Sie werden beispielsweise durch Schmelzkneten eines Polyphenylenetherharzes mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Derivat dieser unter Umsetzung in Gegenwart oder Abwesenheit eines radikalischen Initiators hergestellt. Alternativ werden sie hergestellt, indem Poly-

23.03.03
DE 101 96 566 T 1

phenylenether und eine ungesättigte Carbonsäure oder ein Derivat dieser in Gegenwart oder Abwesenheit eines radikalischen Initiators in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden und sie in der Lösung umgesetzt werden.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren oder Derivate davon umfassen Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, halogenierte Maleinsäure, cis-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, endo-cis-Bicyclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarbonsäure und Anhydride, Ester, Amide, Imide etc. dieser Dicarbonsäuren und weiterhin Acrylsäure, Methacrylsäure und Ester, Amide etc. dieser Monocarbonsäuren. Außerdem können auch Verbindungen verwendet werden, die gesättigte Carbonsäuren sind, die aber unter Erhitzen bei der Reaktionstemperatur der Herstellung des modifizierten Polyphenylenethers zersetzt werden und somit zu Derivaten werden, die erfindungsgemäß geeignet sind. Beispiele dieser Verbindungen umfassen Äpfelsäure, Zitronensäure etc. Diese können jeweils für sich oder in Kombinationen aus zwei oder mehr verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Styrolharze sind Polymere, die durch Polymerisation einer Styrolverbindung oder einer Styrolverbindung und einer mit der Styrolverbindung copolymerisierbaren Verbindung in Gegenwart oder Abwesenheit eines kautschukartigen Polymeren erhalten werden.

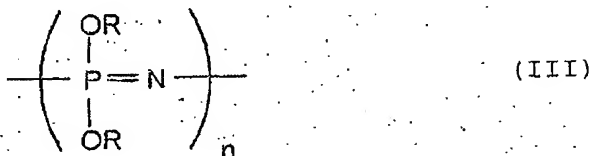
Zu Beispiel für die Styrolverbindungen gehören Styrol, α -Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Monochlorstyrol, p-Methylstyrol, p-tert-Butylstyrol, Ethylstyrol usw. Styrol wird am stärksten bevorzugt. Beispiele für die mit den Styrolverbindungen copolymerisierbaren Verbindungen schließen Methacrylsäureester, wie Methylmethacrylat und Ethylmethacrylat, ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Säureanhydride, wie Maleinsäureanhydrid usw., ein. Die Menge der copolymerisierbaren Verbindungen beträgt vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der copolymerisierbaren Verbindung und der Styrolverbindung.

DE 101 96 566 T 1

Zu kautschukartigen Polymeren gehören beispielsweise konjugierte Dien-Kautschuke, Copolymere von konjugierten Dienen und aromatischen Vinylverbindungen, Ethylen-Propylen-Copolymerkautschuke usw. Insbesondere werden Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer speziell bevorzugt. Im Fall der Verwendung von ungesättigten kautschukartigen Polymeren wird bevorzugt, partiell hydrierte Kautschuke einzusetzen.

Beispiele für die Styrolharze umfassen Polystyrol und kautschukverstärktes Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere (AS-Harz) und kautschukverstärkte Styrol-Acrylnitril-Copolymere (ABS-Harze) und andere Styrol-Copolymere. Polystyrol und kautschukmodifiziertes Polystyrol werden besonders bevorzugt.

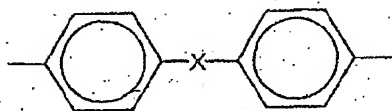
Die erfindungsgemäß verwendeten Phosphazenenverbindungen sind solche, die eine cyclische oder geradekettige Struktur haben, die durch die folgende Formel (III) dargestellt werden:



(worin die Reste R jeweils unabhängig eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen und n eine ganze Zahl von 3 oder mehr ist). Verbindungen mit cyclischer Struktur werden bevorzugt. Besonders bevorzugt ist es, Polyphenoxyphosphazenenverbindungen, die einen 6-gliedrigen Ring aufweisen, worin n=3, Polyoxyphosphazenenverbindungen, die einen 8-gliedrigen Ring haben, worin n=4, und Gemische davon zu verwenden.

Diese Verbindungen können außerdem nach der in JP-A-11-181429 oder WO 00/09518 beschriebenen Methode mit einer vernetzenden Gruppe vernetzt werden, die unter Phenylen-

gruppen, Biphenylengruppen, und Gruppen der folgenden Formel ausgewählt sind:



(worin X $-C(CH_3)_2-$, $-SO_2-$, $-S-$ oder $-O-$ darstellt). Diese Phosphazenverbindungen mit vernetzter Struktur (vernetzte Phosphazenverbindungen) werden speziell durch Umsetzen eines oligomeren Dichlorphosphazen mit einem Alkalimetallsalz von Phenol und einem Alkalimetallsalz einer aromatischen Dihydroxyverbindung hergestellt. Diese Alkalimetallsalze werden im leichten Überschuß über die stöchiometrische Menge zu dem Dichlorphosphazen-Oligomeren gegeben.

Die durch die Formel (III) dargestellten Phosphazenverbindungen sind bekannte Verbindungen, die beispielsweise in James E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West, "Inorganic Polymers", Pretice-Hall International, Inc., 1992, S. 61-S. 140 beschrieben sind.

Als Literaturreferenz, welche Beispiele für die Herstellung dieser Phosphazenverbindungen offenbart, seien die JP-B-3-73590, JP-A-9-71708, JP-A-9-183864, JP-A-11-181429 und WO 00/09518 erwähnt.

Es ist wesentlich, daß die erfindungsgemäß verwendeten Phosphazenverbindungen eine Säurezahl von weniger als 0,5 haben und vorzugsweise ist die Säurezahl weniger als 0,3, stärker bevorzugt weniger als 0,15. Die hier verwendete Bezeichnung "Säurezahl" bedeutet die Menge in mg Kaliumhydroxid, die zur Neutralisation der in 1 g einer Probe enthaltenen sauren Komponente erforderlich ist, entsprechend JIS K2501. Die Säurezahl kann durch wiederholtes Waschen und Reinigen der hergestellten rohen Phosphazenverbindung eingestellt werden. So wird insbesondere die rohe Phosphazenver-

35.03.03

DE 101 96 566 T1

bindung durch wiederholtes Waschen und Entwässern mit einer verdünnten wässerigen Säurelösung oder Alkalilösung und weiteres Waschen und Entwässern mit einer Mischflüssigkeit aus Wasser und Methanol gereinigt. Durch Erhöhung der Zahl der Waschvorgänge kann eine Phosphazenverbindung mit einer geringeren Säurezahl erhalten werden. Außerdem kann die Säurezahl wirksam vermindert werden, indem die hergestellte Phosphazenverbindung durch Kontakt mit einem oder mehreren Adsorptionsmitteln gereinigt wird, die aus der aus Aktivkohle, Silicagel, aktiviertem Aluminiumoxid, aktiviertem Ton, Molekularsieben und Adsorbentien vom Polymertyp bestehenden Gruppe ausgewählt sind. Die der Adsorptionsbehandlung unterworfenen Phosphazenverbindung hat eine höhere Qualität als die Phosphazenverbindung, die mit einer neutralen, sauren oder alkalischen wässerigen Lösung gewaschen wurde. Wenn eine Phosphazenverbindung verwendet wird, die der Adsorptionsbehandlung unterworfen wurde, werden die flammhemmenden Eigenschaften und elektrischen Eigenschaften der Harzzusammensetzungen verbessert und Probleme, wie die Zersetzung des Harzes, wenn dieses bei hohen Temperaturen verarbeitet wird, die Rauchentwicklung während des Spritzgießens und die Abscheidung in der Form können weitgehend beseitigt werden.

Zur Behandlung einer Phosphazenverbindung mit einem Adsorptionsmittel können erfindungsgemäß beliebige Methoden angewendet werden, solange das Adsorptionsmittel und die Phosphazenverbindung miteinander in Kontakt stehen können. Beispielsweise können das Adsorptionsmittel und die Phosphazenverbindung in dem gleichen Behälter vermischt werden (diskontinuierliche Methode) oder das Adsorptionsmittel kann in eine Kolonne gepackt werden, so daß die Phosphazenverbindung durch die Kolonne geleitet wird. Im Fall der diskontinuierlichen Methode ist die Menge des verwendeten Adsorptionsmittels nicht speziell beschränkt und kann innerhalb eines weiten Bereiches, in Abhängigkeit von verschiedenen Bedingungen, wie der Art und Menge der Phosphazenverbindung und der Art des Adsorptionsmittels usw. ausgewählt werden. Die Menge

35.02.03

DE 101 96 566 T1

beträgt gewöhnlich 1 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Phosphazenenverbindung. Wenn die Menge des Adsorptionsmittels weniger als 1 Gew.-Teil beträgt, kann die Wirkung der Verminderung der Säurezahl unzureichend sein und wenn 30 Gew.-Teile übermäßig weit überschritten werden, werden nicht nur die Verunreinigungen, sondern auch die Phosphazenenverbindung adsorbiert, was zu einer Verminderung der Ausbeute führen kann.

Wenn andererseits die Behandlung durch Beschicken einer Kolonne mit dem Adsorptionsmittel durchgeführt wird, ist die Menge des verwendeten Adsorptionsmittels nicht beschränkt. Die Kolonne wird mit einer solchen Menge des Füllmaterials beschickt, daß beim Betrieb der Kolonne keine Schwierigkeiten verursacht werden. Eine Kolonne kann kontinuierlich verwendet werden und wenn die Adsorptionsfähigkeit sich vermindert, kann das Füllmaterial ausgewechselt oder regeneriert werden.

Der Kontakt der Phosphazenenverbindung mit dem Adsorptionsmittel kann durchgeführt werden, wobei die Phosphazenenverbindung unter Erhitzen geschmolzen wurde, oder es kann ein Lösungsmittel verwendet werden. Die Konzentration der Phosphazenenverbindung im Fall der Verwendung eines Lösungsmittels unterliegt keiner speziellen Beschränkung, beträgt jedoch im Hinblick auf die leichte Verfahrensführung vorzugsweise 1 bis 90 %. Im Fall der Verwendung eines Lösungsmittels unterliegt die Reaktionstemperatur keiner speziellen Beschränkung, solange die Phosphazenenverbindung bei dieser Temperatur gelöst ist. Vorzugsweise ist jedoch die Reaktionstemperatur im allgemeinen im Bereich von 0°C bis zu dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels. Andererseits ist im Fall der Verwendung einer durch Erhitzen geschmolzenen Phosphazenenverbindung die Reaktionstemperatur vorzugsweise etwa 200°C oder weniger. Außerdem ist die Reaktionsdauer nicht speziell beschränkt, weil keine nachteiligen Wirkungen verursacht werden, selbst wenn die Phosphazenenverbindung während langer Dauer mit dem Adsorptionsmittel in Berührung ist, sie beträgt jedoch vorzugsweise 5 Minuten bis 12 Stunden.

35.03.03

DE 101 96 566 T1

Die verwendeten Lösungsmittel können beliebige Lösungsmittel sein, solange sie die Phosphazenverbindung lösen können und die Wirkung des Adsorptionsmittels nicht behindern. Beispielsweise können organische Lösungsmittel erwähnt werden, z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Monochlorbenzol und Dichlorbenzol, Ketone, wie Aceton, Methyl ethylketon und Methylisobutylketon, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert-Butanol, Ester, wie Methylformiat, Ethylformiat, Propylformiat, Butylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat und Butylacetat, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan und Trioxan, stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, wie Acetonitril, Benzonitril und Pyridin usw. Diese Lösungsmittel können für sich allein oder im Gemisch aus zwei oder mehreren eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß ist die Phosphazenverbindung vorzugsweise eine Phenoxyphosphazenverbindung und speziell bevorzugt werden Phenoxyphosphazenverbindungen mit einer vernetzten Struktur.

Wenn erfindungsgemäß die Säurezahl der Phosphazenverbindung 0,5 oder mehr beträgt, ist die Flammhemmung der Harzzusammensetzung niedrig und die Phosphazenverbindung ist im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften der Harzzusammensetzung schlechter als flammhemmende Mittel aus organischen Phosphorsäureestern. Eine Harzzusammensetzung, welche eine Phosphazenverbindung mit einer Säurezahl von weniger als 0,5 enthält, zeigt nicht nur ausgezeichnete Flammhemmung, sondern auch hervorragende elektrische Eigenschaften, wie relative Dielektrizitätskonstante und dielektrischen Verlust (dielectric loss tangent). Außerdem kann eine Phosphazenverbindung mit einer Säurezahl von 0,5 oder mehr bei der Wiederverwendung des Harzes durch Hydrolyse oder dergleichen die dem Harz eigenen Eigenschaften schädigen, wodurch die Wiederverwendung Beschränkungen unterworfen wird. Eine höhere

Hydrolysierbarkeit deutet an, daß nach dem Wegwerfen des Harzes dieses sich in Wasser oder Erde lösen kann, wodurch Umweltprobleme entstehen.

Für das Mischungsverhältnis der Phosphazenenverbindung (B) zu der Polyphenylenetherharz oder ein Polyphenylenetherharz und ein Polystyrolharz enthaltenden Harzzusammensetzung (A) kann erfindungsgemäß ein Verhältnis beliebig gewählt werden, welches zu der gewünschten Flammhemmung führt, dieses ist jedoch durch die Fließfähigkeit während des Formverfahrens, die Wärmebeständigkeit, die mechanischen Eigenschaften oder die Wirtschaftlichkeit der Zusammensetzung eingeschränkt. Die Menge der Phosphazenenverbindung (B) ist vorzugsweise im Bereich von 1 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Harzzusammensetzung (A), die ein Polyphenylenetherharz oder ein Polyphenylenetherharz und ein Polystyrolharz umfaßt.

Ein Verbundmaterial mit hoher Festigkeit, das ausgezeichnete Fließfähigkeit und Wärmebeständigkeit besitzt, kann erhalten werden, indem außerdem anorganische Füllstoffe, wie Glasfasern, Glasflocken, Kaolinton und Talkum, oder andere faserförmige Verstärkungsmaterialien zu der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung zugefügt werden. Weiterhin können als Mittel zum Verleihen von Schlagfestigkeit in geeigneter Weise thermoplastische Elastomere verwendet werden, z.B. kautschukartige Polymere, wie Styrol-Butadien-Blockcopolymere, Styrol-Isopren-Blockcopolymere und Hydrierungsprodukte dieser.

Um der Zusammensetzung weitere Eigenschaften zu verleihen, können außerdem der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung andere Additive innerhalb eines Bereiches zugesetzt werden, der die Wirkungen der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt, z.B. Weichmacher, Stabilisatoren, wie Antioxidationsmittel und Ultraviolettabsorber, Antistatikmittel, Formtrennmittel, Farbstoffe und Pigmente oder andere Harze. Außerdem kann die Flammhemmung weiterhin verbessert werden, indem verschiedene bekannte Flammenschutzmittel oder flammhemmende Hilfsmittel, wie Alkalimetallhydroxide oder Erdalkali-

25.10.03

DE 101 96 566 T 1

metallhydroxide, wie Magnesiumhydroxid und Aluminiumhydroxid, die Kristallwasser enthalten, Zinkboratverbindungen, Zinkstannatverbindungen und anorganische Siliciumverbindungen, wie Kieselsäure, Kaolinton und Talkum, der Harzzusammensetzung zugegeben werden.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung ist nicht besonders beschränkt und die Zusammensetzung kann durch Kneten mit Knetvorrichtungen, wie Extrudern, geheizten Walzen, Knetern und Banbury-Mischern, hergestellt werden. Unter diesen wird im Hinblick auf die Produktionsleistung das Kneten mit Hilfe von Extrudern bevorzugt. Die Knettemperatur kann von der bevorzugten Verarbeitungstemperaturen des Grundharzes abhängen und liegt im Bereich von 200-360°C, vorzugsweise 240-320°C, als Standardtemperatur.

Beispiele

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, wobei Herstellungsbeispiele und Referenzbeispiele für die Phosphazenverbindungen gegeben werden. Die Erfindung soll nicht auf diese Beispiele beschränkt sein.

Die in den Beispielen und den Vergleichsbeispielen verwendeten Komponenten sind folgende:

(A-1) Polyphenylenether (PPE)

PPE: Unmodifizierter Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether mit einer η sp/c von 0,54, bestimmt in einer Chloroformlösung bei 30°C.

(A-2) Kautschukverstärktes Polystyrol (HIPS)

HIPS: Kautschukverstärktes Polystyrol mit einem Kautschukgehalt von 9 %, mit einer η sp/c des Matrix-Polystyrols von 0,64, bestimmt in einer Toluollösung bei 30°C, und einem durchschnittlichen volumetrischen Teilchendurchmesser der Kautschukteilchen von 1,5 μ m.

(B) Phenoxyphosphazenverbindung

25.02.03

DE 101 96 566 T 1

(Herstellungsbeispiel 1-1: Herstellung einer Phenoxyphosphazenenverbindung)

113,0 g (1,2 Mol) Phenol wurden in einen mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler ausgestatteten 1 l-Vierhalskolben gegeben und 400 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde zugesetzt, um eine gleichförmige Lösung zu erhalten. Dann wurden 26,4 g metallisches Natrium bei 25°C oder weniger zugesetzt und nach Beendigung der Zugabe wurde die Temperatur während einer Dauer von 1 Stunde auf 63°C erhöht, wonach 6 Stunden lang kontinuierlich bei 63 bis 68°C gerührt wurde, um eine Lösung von Natriumphenolat herzustellen.

Parallel mit der obigen Reaktion wurden in einem 2 l-Vierhalskolben 58,0 g (0,5 Moleinheiten) eines Gemisches aus Hexachlorcyclotriphosphazen und Octachlorcyclotetraphosphazen (Hexachlorcyclotriphosphazen (Trimeres) 62 %, Octachlorcyclotetraphosphazen (Tetrameres) 38 %) in 250 ml THF gelöst und unter Rühren bei 25°C oder weniger wurde die vorstehend hergestellte Natriumphenolatlösung tropfenweise zu der gebildeten Lösung zugefügt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Umsetzung 12 Stunden lang unter Rühren bei 71 bis 73°C durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch konzentriert und wieder in 500 ml Toluol gelöst, wonach das Waschen mit Wasser, Waschen mit einer 5 %igen wässrigen Natriumhydroxidlösung, Waschen mit einer 5 %igen wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung, Waschen mit einer 5 %igen wässrigen Natriumbicarbonatlösung und Waschen mit Wasser erfolgte. Zu dieser Toluollösung wurden 5 g Silicagel gegeben (Handelsname: WAKO GEL C-200, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), wonach eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach dem Abfiltrieren des Silicagels wurde die organische Schicht unter vermindertem Druck konzentriert. Das resultierende Produkt wurde unter Erhitzen auf 80°C während 11 Stunden im Vakuum unter 4 hPa oder weniger getrocknet, wobei 104 g eines weißen Feststoffes erhalten wurden.

28.02.03

DE 101 96 566 T1

Die gebildete Phenoxyphosphazenenverbindung hatte eine Säurezahl von 0,01 mg KOH/g und enthielt 0,03 % oder weniger hydrolysierbares Chlor. Der Schmelzpunkt (T_m) nach der TG/DTA-Analyse war 108°C; die Zersetzungs-Anfangstemperatur war 323°C und die Temperatur bei 5 %igem Gewichtsverlust war 335°C.

(Herstellungsbeispiel 1-2: Herstellung einer Phenoxyphosphazenenverbindung)

Eine Phenoxyphosphazenenverbindung wurde in gleicher Weise wie in Herstellungsbeispiel 1-1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Menge des für die Nachbehandlung nach Beendigung der Reaktion verwendeten Silicagels 1 g betrug. Die resultierende Phenoxyphosphazenenverbindung hatte eine Säurezahl von 0,3 mg KOH/g.

(Referenzbeispiel 1: Herstellung einer Phenoxyphosphazenenverbindung)

Eine Phenoxyphosphazenenverbindung wurde in gleicher Weise wie in Herstellungsbeispiel 1-1 hergestellt, mit der Abänderung, daß in der Nachbehandlung nach Beendigung der Reaktion keine Behandlung mit Silicagel erfolgte, wobei 109 g eines leicht gelben Feststoffes erhalten wurden. Die resultierende Phenoxyphosphazenenverbindung hatte eine Säurezahl von 0,77 mg KOH/g und enthielt 0,08 % hydrolysierbares Chlor. Der Schmelzpunkt (T_m) nach der TG/DTA-Analyse betrug 106°C, die Zersetzungs-Anfangstemperatur war 321°C und die Temperatur für 5 %igen Gewichtsverlust betrug 333°C.

(Herstellungsbeispiel 2: Herstellung einer Phenoxyphosphazenenverbindung mit vernetzter Struktur, erhalten durch eine 2,2-Bis(p-oxyphenyl)isopropylidengruppe)

56,5 g (0,6 Mol) Phenol und 500 ml Toluol wurden in einen 1 l Vierhalskolben gegeben und 0,55 Grammatom (12,6 g) Schnitzel von metallischem Natrium wurde unter Rühren zugesetzt, wobei die Innentemperatur der Flüssigkeit bei 25°C

DE 101 96 566 T1

gehalten wurde, wonach 8 Stunden lang bei 90 bis 113°C gerührt wurde, bis das metallische Natrium vollständig verschwunden war. Auf diese Weise wurde eine Natriumphenolatlösung hergestellt.

Parallel mit der obigen Reaktion wurden 57,1 g (0,25 Mol) Bisphenol A, 103,5 g (1,1 Mol) Phenol und 700 ml THF in einen 3 l-Vierhalskolben gegeben und 1,6 g Grammatom (11,1 g) Schnitzel von metallischem Lithium wurden unter Rühren zugesetzt, während die Innentemperatur der Flüssigkeit bei 25°C gehalten wurde, wonach 8 Stunden lang bei 63 bis 68°C gerührt wurde, bis das metallische Lithium vollständig verschwunden war. Zu dieser Aufschlämmung wurden tropfenweise unter Rühren 1,0 Mol (115,9 g) oligomeres Dichlorphosphazen gegeben (Konzentration: 37 %, Chlorbenzollösung: 313 g, Zusammensetzung: Gemisch aus 70 % des Trimeren, 19 % des Tetrameren, 8 % des Pentameren und Hexameren, 2 % des Heptameren und 1 % des Octameren oder höherer Polymerer), während die Innentemperatur der Flüssigkeit bei 20°C oder weniger gehalten wurde, wonach die Reaktion zwei Stunden bei 80°C durchgeführt wurde. Dann wurde die gesondert hergestellte Natriumphenolatlösung unter Rühren zugesetzt, während die Flüssigkeitstemperatur bei 20°C gehalten wurde, wonach die Reaktion bei 80°C während 5 Stunden vorgenommen wurde.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch zum Entfernen von THF konzentriert und 1 l Toluol wurde zugesetzt. Die erhaltene Toluollösung wurde 3 mal mit 1 l 2 % NaOH und danach 3 mal mit 1 l Wasser gewaschen. Dann wurde die Lösung bei Raumtemperatur durch eine Kolonne geleitet, die mit 20 g aktiviertem Aluminiumoxid (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries Ltd.) gefüllt war. Die resultierende organische Schicht wurde unter vermindertem Druck konzentriert. Das gebildete Produkt wurde während 11 Stunden unter 4 hPa oder weniger bei 80°C im Vakuum getrocknet, wobei 228 g eines weißen Pulvers erhalten wurden.

Die resultierende vernetzte Phenoxyphosphazenverbindung hatte eine Säurezahl von 0,02 mg KOH/g und enthielt 0,03 %

DE 101 96 566 T1

hydrolysierbares Chlor. Aus dem Phosphorgehalt und den Werten der CHN-Elementaranalyse wurde die Zusammensetzung des Endprodukts als $[N=P(-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-)]_{0,25}(-O-C_6H_5)_{1,50}]$ bestimmt. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w), bezogen auf Polystyrol (gemäß der GPC-Analyse) war 1140, bei der Analyse durch TG/DTA zeigte sich kein deutlicher Schmelzpunkt, die Zersetzungs-Anfangstemperatur war $311^\circ C$ und die Temperatur für einen 5 %igen Gewichtsverlust betrug $322^\circ C$. Durch Bestimmung der restlichen Hydroxylgruppen mit Hilfe der Acetylierungsmethode wurde gefunden, daß diese weniger als die Erfassungsgrenze betragen (weniger als 1×10^{-6} Äquivalente/g als Hydroxyläquivalent pro 1 g der Probe).

(Referenzbeispiel 2: Herstellung einer Phenoxyphosphazenenverbindung mit vernetzter Struktur, erhalten durch die 2,2-Bis(p-oxyphenyl)isopropylidengruppe)

Eine vernetzte Phenoxyphosphazenenverbindung wurde in gleicher Weise wie in Herstellungsbeispiel 2 hergestellt, mit der Abänderung, daß in der Nachbehandlung nach der Reaktion keine Behandlung mit Hilfe einer Kolonne von aktiviertem Aluminiumoxid durchgeführt wurde. Dabei wurden 229 g eines weißen Pulvers erhalten. Die resultierende vernetzte Phenoxyphosphazenenverbindung hatte eine Säurezahl von 0,55 mg KOH/g und enthielt 0,08 % hydrolysierbares Chlor. Über den Phosphorgehalt und die Werte der Elementaranalyse für CHN wurde die Zusammensetzung des Endprodukts als $[N=P(-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-)]_{0,25}(-O-C_6H_5)_{1,50}]$ bestimmt. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w), bezogen auf Polystyrol (nach der GPC-Analyse) betrug 1100, die Analyse durch TG/DTA zeigte keinen deutlichen Schmelzpunkt, die Zersetzungs-Anfangstemperatur war $306^\circ C$ und die Temperatur für 5 %igen Gewichtsverlust war $312^\circ C$. Als Ergebnis der Bestimmung der restlichen Hydroxylgruppen mit Hilfe der Acetylierungsmethode zeigte sich, daß diese unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen (weniger als 1×10^{-6} Äquivalent/g als Hydroxyläquivalent pro 1 g der Probe).

25.02.03

DE 101 96 566 T 1

(Herstellungsbeispiel 3: Herstellung einer Phenoxyphosphazenenverbindung mit vernetzter Struktur, erhalten mit Hilfe von 4,4-Sulfonyldiphenylen (Bisphenol-S-Rest)

32,9 g (0,35 Mol) Phenol und 400 ml THF wurden in einen 1 l-Vierhalskolben gegeben und unter Rühren wurde 0,3 Gramm-atom (6,9 g) metallisches Natrium in Form von Schnitzeln zugesetzt, während die Innentemperatur der Flüssigkeit bei 25°C gehalten wurde. Danach wurde 5 Stunden lang bei 65 bis 72°C gerührt, bis das metallische Natrium vollständig verschwunden war, wobei eine Natriumphenolatlösung erhalten wurde.

Parallel zu der obigen Reaktion wurden 160,0 g (1,70 Mol) Phenol und 12,5 g (0,05 Mol) Bisphenol-S in einem 1 l Vierhalskolben in 500 ml THF gelöst und 1,8 Gramm-atom (41,4 g) metallisches Natrium wurde bei 25°C oder weniger zugefügt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Temperatur über eine Dauer von 1 Stunde auf 63°C erhöht, wonach das Rühren bei 63 bis 68°C während 6 Stunden fortgesetzt wurde, wobei eine Natriumphenolat-Mischlösung erhalten wurde. Diese Lösung wurde tropfenweise zu 580 g einer 20 %igen Chlorbenzollösung, welche 1,0 Moleinheit (115,9 g) eines oligomeren Dichlorphosphazens (Konzentration: 37 %, Chlorbenzollösung: 313 g, Zusammensetzung: Gemisch aus 70 % des Trimeren, 19 % des Tetrameren, 8 % des Pentameren und Hexameren, 2 % des Heptameren und 1 % des Octameren und höherer Polymerer) enthielt, gegeben, während die Innentemperatur der Flüssigkeit bei 25°C oder weniger gehalten wurde, wonach die Reaktion unter Rühren bei 71-73°C während 5 Stunden durchgeführt wurde. Dann wurde die vorstehend hergestellte Natriumphenolat-Mischlösung tropfenweise zugesetzt, wonach die Reaktion 5 Stunden lang bei 71-73°C fortgesetzt wurde.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch konzentriert und wieder in 500 ml Chlorbenzol gelöst und danach 3 mal mit einer 5 %igen wässrigen NaOH-Lösung, mit einer 5 %igen Schwefelsäure, mit einer 5 %igen wässrigen Natriumbicarbonatlösung und 3 mal mit Wasser gewaschen.

25.02.00

DE 101 96 566 T1

Danach wurden 5 g Aktivkohle (CARBORAFIN, hergestellt von Takeda Chemical Industries, Ltd.) zugegeben, wonach eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die Aktivkohle wurde abfiltriert, wonach zur Trockene konzentriert wurde, so daß 217 g eines weißen Pulvers erhalten wurde.

Die resultierende vernetzte Phenoxyphosphazenenverbindung hatte eine Säurezahl von 0,01 mg KOH/g und enthielt 0,01 % oder weniger hydrolysierbares Chlor. Aus dem Phosphorgehalt und den Werten der CHN-Elementaranalyse wurde bestimmt, daß die Zusammensetzung der Verbindung ungefähr $[N=P(-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-)]_{0,05}(-O-C_6H_5)_{1,90}$ war. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw), bezogen auf Polystyrol (nach der GPC-Analyse) war 1080, der Schmelzpunkt (Tm), bestimmt durch die TG/DTA-Analyse, betrug 105°C, die Zersetzungs-Anfangstemperatur war 323°C und die Temperatur für 5 %igen Gewichtsverlust betrug 337°C. Außerdem erfolgt die Bestimmung der restlichen Hydroxylgruppen mit Hilfe einer Acetylierungsmethode. Dabei wurde gefunden, daß diese unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen (weniger als 1×10^{-6} Äquivalent/g, als Hydroxyläquivalent pro 1 g der Probe).

(Referenzbeispiel 3: Herstellung einer Phenoxyphosphazenenverbindung mit vernetzter Struktur, erhalten mit Hilfe von 4,4-Sulfonyldiphenylen (Bisphenol-S-Rest))

Eine vernetzte Phenoxyphosphazenenverbindung wurde in gleicher Weise wie in Herstellungsbeispiel 3 hergestellt, mit der Abänderung, daß in der Nachbehandlung nach der Reaktion die Behandlung mit Aktivkohle nicht durchgeführt wurde. Dabei wurden 219 g eines zitronengelben Feststoffes erhalten. Die resultierende vernetzte Phenoxyphosphazenenverbindung hatte eine Säurezahl von 0,56 mg KOH/g und enthielt 0,03 % oder weniger hydrolysierbares Chlor. Aus dem Phosphorgehalt und den Werten der CHN-Elementaranalyse wurde bestimmt, daß die Zusammensetzung des Produkts ungefähr $[N=P(-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-)]_{0,05}(-O-C_6H_5)_{1,90}$ war. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw), bezogen auf Polystyrol (nach der GPC-Analyse)

25.03.03

DE 101 96 566 T1

war 1060, der Schmelzpunkt (T_m), bestimmt durch die TG/DTA-Analyse, betrug 103°C , die Zersetzungs-Anfangstemperatur war 318°C und die Temperatur für 5 %igen Gewichtsverlust betrug 331°C . Außerdem erfolgte die Bestimmung der restlichen Hydroxylgruppen mit Hilfe einer Acetylierungsmethode, wobei gefunden wurde, daß diese unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen (weniger als 1×10^{-6} Äquivalent/g, als Hydroxyläquivalent pro 1 g der Probe).

(Herstellungsbeispiel 4: Herstellung einer Phenoxyphosphazenenverbindung mit vernetzter Struktur, erhalten durch p-Phenylen)

Ein Gemisch aus 94,11 g (1,0 Mol) Phenol, 40,0 g (1,0 Mol) Natriumhydroxid, 50 g Wasser und 500 ml Toluol wurde unter Erhitzen gerückflußt, wobei lediglich Wasser aus dem System entfernt wurde, so daß eine Toluollösung von Natriumphenolat hergestellt wurde.

Parallel zu der obigen Reaktion wurde ein Gemisch aus 16,5 g (0,15 Mol) Hydrochinon, 94,1 g (1,0 Mol) Phenol, 31,1 g (1,3 Mol) Lithiumhydroxid, 52 g Wasser und 600 ml Toluol in einen 2 l Vierhalskolben gegeben und unter Erhitzen gerückflußt, um lediglich Wasser aus dem System zu entfernen, wobei eine Toluollösung hergestellt wurde, in der das Lithiumsalz von Phenol und das von Hydrochinon gelöst waren. Zu dieser Toluollösung wurden tropfenweise 580 g einer 20 %igen Lösung in Chlorbenzol, die 1,0 Moleinheit (115,9 g) eines Dichlorphosphazenen-Oligomeren enthielt (Konzentration: 37 %, Chlorbenzollösung: 313 g, Zusammensetzung: Gemisch aus 70 % des Trimeren, 19 % des Tetrameren, 8 % des Pentameren und Hexameren, 2 % des Heptameren und 1 % des Octameren und höherer Polymerer) bei 30°C oder weniger gegeben, wonach die Reaktion 5 Stunden lang unter Rühren bei 110°C durchgeführt wurde. Dann wurde die vorstehend hergestellte Toluollösung von Natriumphenolat zugesetzt, wonach die Reaktion 5 Stunden bei 110°C fortgesetzt wurde.

DE 101 96 566 T1

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch 3 mal mit 1,0 l einer 3 %igen wässrigen Natriumhydroxid-Lösung gewaschen und danach 3 mal mit 1,0 l Wasser gewaschen. Nachdem Toluol im Vakuum abdestilliert worden war, wurde das Reaktionsgemisch 11 Stunden lang bei 120°C unter einem Vakuum von 4 hPa oder weniger getrocknet. Zu der erhaltenen Schmelze, die kein Lösungsmittel enthielt, wurden 5 g aktivierter Ton zugesetzt (Handelsname: GAREONEARTH V2, hergestellt von Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.), wonach eine Stunde bei 120°C gerührt wurde. Nach dem Abfiltrieren des aktivierten Tons unter Erhitzen wurde die Schmelze abgekühlt, wobei 209 g eines weißen Pulvers erhalten wurden.

Die resultierende vernetzte Phenoxyphosphazenenverbindung hatte eine Säurezahl von 0,01 mg KOH/g und enthielt 0,02 % hydrolysierbares Chlor. Aus dem Phosphorgehalt und den Werten der CHN-Elementaranalyse wurde die Zusammensetzung des Endprodukts als $[N=P(-O-p-C_6H_4-O-)]_{0,15}(-O-C_6H_5)_{1,70}$ bestimmt. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w), bezogen auf Polystyrol (nach der GPC-Analyse) war 1090, die TG/DTA-Analyse ergab keinen deutlichen Schmelzpunkt, die Zersetzungsfängertemperatur war 309°C und die Temperatur bei 5 % Gewichtsverlust war 312°C. Als Ergebnis der Bestimmung der restlichen Hydroxylgruppen mit Hilfe einer Acetylierungsmethode ergab sich, daß diese unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen (weniger als 1×10^{-6} Äquivalent/g, als Hydroxyläquivalent pro 1 g der Probe).

In den Vergleichsbeispielen wurden folgende Phosphorsäureester als Flammenschutzmittel verwendet.

TPP: Triphenylphosphat mit einer Säurezahl von 0,03 mg KOH/g (TPP, hergestellt von Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.).

BPA-DPP: Phosphorsäureester-Verbindung, die überwiegend aus Bisphenol A-bis(diphenylphosphat) bestand, mit einer Säurezahl von 0,6 ml KOH/g (CR-741, hergestellt von Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.).

20.03.03

DE 101 96 566 T 1

Die physikalischen Eigenschaften der Harzzusammensetzung der Beispiele und der Vergleichsbeispiele wurden mit Hilfe der folgenden Methoden und unter folgenden Bedingungen bestimmt:

(1) Flammhemmung:

Diese wurde durch den vertikalen Brandtest nach UL-94 gemessen, wobei ein durch Spritzgießen hergestelltes Teststück einer Dicke von 1,6 mm (1/16 Inch) verwendet wurde. Die Bewertung erfolgte nach der Gesamt-Brenndauer, wenn das Teststück 10 mal mit einer Flamme in Kontakt gebracht wurde, und im Hinblick darauf, ob während des Brennens ein Abtropfen des Materials auftrat oder nicht.

(2) Elektrische Eigenschaften:

Ein Test-Formkörper von 150 x 150 mm mit einer Dicke von etwa 2 mm wurde 200 Stunden bei 90°C in einem Thermohygrostaten (Modell PL-3FP, hergestellt von TABAI ESPEC COP.) stehengelassen, der bei einer relativen Feuchtigkeit von 95 % gehalten wurde und wurde dann 24 Stunden lang bei 23°C in einer Kammer von konstanter Temperatur und Feuchtigkeit von 50 % relativer Feuchtigkeit stehengelassen, wonach die elektrischen Eigenschaften (dielektrischer Verlust (dielectric loss tangent)) dieses Festkörpers bei Frequenzen von 100 Hertz (Hz) und 1 Megahertz (MHz) gemessen wurde.

(3) Izod-Schlagfestigkeit (IZOD):

Diese wurde gemäß ASTM D-256 gemessen.

(4) Formbeständigkeitstemperatur unter Belastung

(DTUL): Diese wurde gemäß ASTM D-648 gemessen.

(5) Abscheidung in der Form:

Der Grad der Abscheidung des flammhemmenden Mittels in der Form während des Spritzgießens wurde durch den Grad des Beschlags der Formoberfläche durch geringe Werkzeugfüll-

25.02.03

- 22 -

DE 101 96 566 T 1

lung (short shot) geprüft, wenn ein Testkörper zum Prüfen der physikalischen Eigenschaften geformt wurde. Wenn im wesentlichen kein Beschlag auftrat, wird dies durch das Symbol "O" angezeigt, wenn ein leichter Beschlag auftritt, wird dies durch "Δ" angezeigt, und wenn starker Beschlag auftritt, wird dies durch "X" angezeigt.

Beispiele 1-6 und Vergleichsbeispiele 1-5

Die Bestandteile wurden in dem in Tabelle 1 gezeigten Verhältnis gemischt und das Gemisch wurde in einen Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm eingeführt, dessen Maximaltemperatur des Heizzylinders auf 320°C eingestellt war, und wurde bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Schnecke von 300 Upm schmelzgeknetet, danach abgekühlt und die Stränge wurden geschnitten, wobei Pellets aus der Harzzusammensetzung erhalten wurden. Die gebildeten Pellets der Harzzusammensetzung wurden dann bei 240 bis 290°C spritzgegossen, um Teststücke zum Prüfen der physikalischen Eigenschaften herzustellen. Diese wurden den Tests für die physikalischen Eigenschaften mit Hilfe der vorstehend angegebenen Testmethoden unterworfen, wobei die in Tabelle 1 gezeigten Ergebnisse erhalten wurden. In keinem der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurde ein Abtropfen von Materialien während des Brandes festgestellt.

Tabelle 1

	Beispiel						Vergleichsbeispiel				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
PPE (Gew.-Telle)	40	40	40	70	40	40	40	40	40	40	40
HIPS (Gew.-Telle)	35	35	39	21	39	39	35	39	39	39	39
Phosphazänverbindung (Gew.-Telle)											
Herstellungsbeispiel 1.1 (Säurezahl: 0,01)	15										
Herstellungsbeispiel 1.2 (Säurezahl: 0,3)		15									
Herstellungsbeispiel 2 (Säurezahl: 0,02)			11	9							
Herstellungsbeispiel 3 (Säurezahl: 0,01)					11						
Herstellungsbeispiel 4 (Säurezahl: 0,01)						11					
Referenzbeispiel 1 (Säurezahl: 0,77)							15	11	11		
Referenzbeispiel 2 (Säurezahl: 0,55)											
Referenzbeispiel 3 (Säurezahl: 0,56)											
Phosphorsäureester-Flammschutzmittel (Gew.-Telle)											
TPP (Säurezahl: 0,03)										11	
BPA-DPP (Säurezahl: 0,6)											11
Flammhemmung (Gesamtbrennzeit in Sek.)	40	47	48	37	46	44	78	89	78	58	82
elektrische Eigenschaften											
dielekt. Verlust (100Hz)	0,0011	0,0017	0,0010				0,0042	0,0038		0,0046	0,0041
dielekt. Verlust (1MHz)	0,0014	0,0021	0,0012				0,0048	0,0030		0,0058	0,0031
IZOD (kg·cm/cm)	11	10	12	13	12	13	10	12	11	13	10
DTUL (°C)	98	98	105	141	108	107	97	105	107	83	96
Ausscheidung auf der Form	○	○	○	○	○	○	△	△	△	X	△

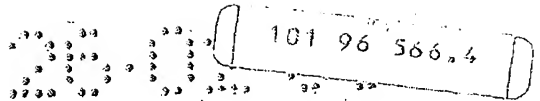
25.03.03

- 24 -

DE 101 96 566 T1

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

Erfindungsgemäß wird eine Harzzusammensetzung zur Verfügung gestellt, die keine halogenhaltigen Verbindungen enthält, ausgezeichnete elektrische Eigenschaften, Wärmebeständigkeit und mechanische Eigenschaften besitzt, im wesentlichen keine Probleme, wie Rauchbildung während des Spritzgießens und Abscheidung von flammhemmenden Mitteln auf der Form verursacht, aus Gründen des Umwelt-Gesundheitsschutzes wünschenswert ist und hohe Flammhemmung besitzt.



25
- 34 -
DE 101 96 566 T1

ZUSAMMENFASSUNG

Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung umfaßt (A) eine Harzzusammensetzung, die ein Polyphenylenetherharz oder ein Polyphenylenetherharz und ein Polystyrolharz umschließt und (B) eine Phosphazenenverbindung mit einer Säurezahl von weniger als 0,5. Diese Harzzusammensetzung enthält keine halogenhaltigen Verbindungen und ist daher im Hinblick auf die Umwelt bevorzugt. Sie hat weiterhin ausgezeichnete elektrische Eigenschaften, Wärmebeständigkeit und mechanische Eigenschaften, verursacht im wesentlichen keine Probleme, wie Rauchentwicklung während des Spritzgießens und Abscheidung von Flammenschutzmitteln in der Form, und hat hohe Flammhemmung.

26
- 25 -

25 03 03

DE 101 96 566 T1

PATENTANSPRÜCHE

1. Harzzusammensetzung, die (A) eine Harzzusammensetzung, welche ein Polyphenylenetherharz oder ein Polyphenylenetherharz und ein Polystyrolharz einschließt und (B) eine Phosphazenverbindung mit einer Säurezahl von weniger als 0,5 enthält.
2. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Säurezahl der Phosphazenverbindung weniger als 0,3 beträgt.
3. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Phosphazenverbindung eine Phenoxyphosphazenverbindung ist.
4. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Phosphazenverbindung eine cyclische Struktur hat.
5. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Phosphazenverbindung eine Phenoxyphosphazenverbindung mit vernetzter Struktur ist.